

Профессор
Бекман Игорь Николаевич

МЕМБРАНЫ В МЕДИЦИНЕ

Курс лекций

Лекция 12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ДИФФУЗИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Фундаментальная проблема обработки результатов диффузионных экспериментов – обязательное использование моделей, представленных дифференциальными уравнениями в частных производных, т.е. уравнениями с производными по двум и более независимым переменным. Как правило, в таких ситуациях невозможно использовать общее решение уравнения – приходится искать частное решение при определённых начальных и граничных условиях. Поскольку граничные условия играют важную роль при построении и решении модели процесса, экспериментатор должен выбирать граничные условия таким образом, чтобы получить как можно более простое решение, которое, однако, ещё можно получить экспериментальным путём. Поэтому теоретик, обрабатывающий результаты, должен контролировать эксперимент: при отсутствии контроля над условиями эксперимента можно ожидать неудовлетворительных результатов, поскольку в этом случае модель не будет соответствовать условиям эксперимента.

В данной лекции мы рассмотрим особенности обработки кривых результатов экспериментов по изучению нестационарной газопроницаемости полимеров. Здесь мы сосредоточимся исключительно на классическом механизме диффузии, т.е. будем полагать, что нестационарная газопроницаемость подчиняется законам диффузии Фика и закону растворимости Генри.

1. ВАРИАНТЫ МЕТОДА ПРОНИЦАЕМОСТИ

Метод проницаемости допускает проведение эксперимента в различных режимах, отличающихся начальными и граничными условиями. Наибольшее распространение получили режимы, в которых используются нулевые начальные условия (в начале эксперимента газ в мембране отсутствует) и нулевое граничное условие на выходной поверхности мембраны (приёмник «неограниченной» ёмкости и продувается газом носителем, так что концентрация диффузанта на выходной поверхности мембраны равна нулю в процессе всего диффузионного эксперимента). В этом случае экспериментатор сосредотачивается на выборе оптимальных условий на входе в мембрану, что сводится к изменению парциального давления диффузанта в резервуаре по определённому закону.

Известно, что с точки зрения условий проведения эксперимента и решения модели некоторые входные сигналы более эффективны, чем другие. Наиболее часто для оценивая параметров модели используются три входных сигнала: ступенчатый, импульсный (дельта-функция) и синусоидальный. Из стохастических входных сигналов наиболее часто используется случайная последовательность случайная последовательность прямоугольных импульсов (случайная бинарная последовательность).

Основной причиной использования в моделях диффузионно-кинетического процесса таких детерминированных сигналов, как ступенчатый, импульсный и синусоидальный, является их удобная математическая форма. Если эти функции используются в качестве входных сигналов, то для заданной модели сравнительно несложно определить выходной сигнал. Выходные сигналы линейных (по зависимым переменным) моделей при синусоидальных входных сигналах обычно рассматриваются непосредственно в пространстве изображений по Лапласу, тогда как выходные сигналы при импульсном или ступенчатом входном сигнале анализируются во временной области.

Коротко остановимся на преимуществах и недостатках различных методик метода проницаемости.

Экспериментальным путём невозможно в точности воспроизвести ступенчатый сигнал, но во многих случаях можно получить входной сигнал, имеющий малое время нарастания по сравнению с постоянной времени процесса, так что такой сигнал будет достаточно близок к ступенчатой функции. Преимущество ступенчатого входного сигнала состоит в том, что вся информация о динамике процесса содержится в отклике на одиночный ступенчатый сигнал; следовательно, такой сигнал выгоден с экономической точки. Но в этом заключается и основной недостаток ступенчатого сигнала: вся информация сосредоточена на небольшом участке графика. При наличии шума значительная часть тонких деталей не будет обнаружена.

Если ступенчатая функция связана с переходом процесса из одного установившегося состояния в другое и поэтому требуется значительное количество диффузанта, то для импульсного входного сигнала необходимо относительно небольшое количество вещества. Однако при таком воздействии возможно нарушение процесса эксперимента.

Для генерирования синусоидального входного сигнала требуется более сложное оборудование, чем в случае ступенчатого или импульсного сигнала и значительные затраты времени, поскольку необходимо рассматривать несколько частот и на каждой частоте должно быть достигнуто установившееся состояние. При синусоидальном входном сигнале допускается внесение в процесс лишь небольших возмущений. Важно, что в случае нелинейного процесса частота выходного сигнала смещается относительно частоты входного сигнала.

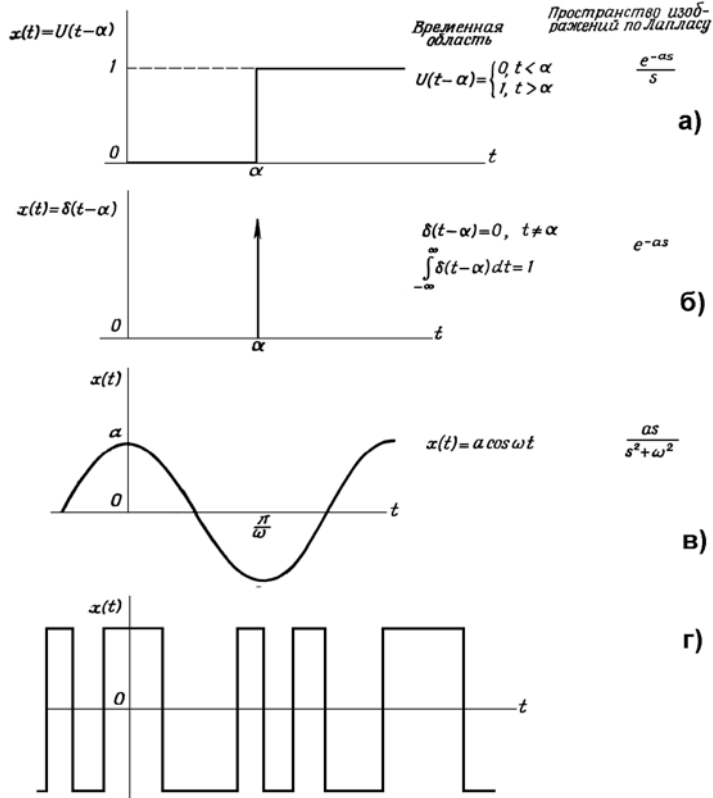


Рис. 1. Типичные входные сигналы: а – единичный ступенчатый сигнал; б – импульсный сигнал; в – синусоидальный сигнал; г – случайная последовательность прямоугольных импульсов (случайная бинарная последовательность).

2. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО НЕСТАЦИОНАРНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Существуют различные способы начальной оценки значений коэффициента диффузии и константы проницаемости из кинетической кривой газопроницаемости. Рассмотрим их на примере детерминированных сигналах: ступенчатом и импульсном.

2.1 Метод особых точек

Для быстрой оценки коэффициента диффузии и проверки адекватности модели классической диффузии удобно использовать особые точки на кривой проницаемости. Наиболее естественный способ поиска

таких особых точек – последовательное дифференцирование кинетической кривой или снятие экспериментальных кривых в режимах, обеспечивающих такие дифференциалы.

В методе проницаемости можно измерять кинетические кривые, по крайней мере, четырёх типов (кривые откачки, импульсы большой длительности, меандр, концентрационные волны и др. экзотические режимы мы здесь не рассматриваем): интегральный вариант – измеряется зависимость от времени количество газа, $q(t)$, прошедшее ко времени t через мембрану из резервуара в приёмник; дифференциальный вариант – кривая прорыва – временная зависимость потока газа на выходе из мембраны, $J(t)$; импульсный вариант – временная зависимость потока газа на выходе мембраны, в случае подачи на вход мембраны короткого импульса концентрации, $I(t)$, - искажение бесконечно тонкого импульса концентрации газа при его прохождении через мембрану; метод двойного (положительного и отрицательного импульса) – временная зависимость потока газа на выходе мембраны в случае, когда в ламинарный поток, омывающий входную поверхность мембраны, вносится возмущение в виде резкого повышения давления, за которым следует такое же по интенсивности и длительности понижение давления, $i(t)$. С математической точки зрения, рассматриваемые варианты – продукты дифференцирования, т.е.

$$J(t) = \frac{dq(t)}{dt}; \quad I(t) = \frac{dJ(t)}{dt} = \frac{d^2q(t)}{dt^2}; \quad i(t) = \frac{dI(t)}{dt} = \frac{d^2J(t)}{dt^2} = \frac{d^3q(t)}{dt^3} \quad (1)$$

Важно, что все четыре функции можно задать экспериментально, хотя, конечно, по линии интеграл-дифференциал-интеграл можно перемещаться и численно, пересчётом одной кривой в другую.

На **Рис. 1** представлены все четыре кривые нестационарной проницаемости для случая диффузии кислорода через плёнку из поливинилтриметилсилана (ПВТОМС). Параметры расчёта: толщина мембраны $H=0,01$ см, площадь мембраны $A=5$ см², давление газа на входе 76 см рт.ст., растворимость $S=5.79 \cdot 10^3$, $D=7,6 \cdot 10^{-7}$ см³/с. Математическое моделирование осуществляли по формулам:

$$q(t) = \frac{ASDp}{H} \left[t - \frac{H^2}{6D} - \frac{2H^2}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{2000} \left(\frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D t}{H^2} \right\} \right) \right] \quad (2)$$

$$J(t) = \frac{ASDp}{H} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{2000} \left((-1)^n \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D t}{H^2} \right\} \right) \right] \quad (3)$$

$$I(t) = \frac{dJ(t)}{dt}; \quad i(t) = \frac{dI(t)}{dt} \quad (4)$$

Как следует из значений, представленных на ординатах, методики существенно различаются по чувствительности – разница между значениями на оси ординат $q(t)$ и $i(t)$ достигает пяти порядков. Во столько же раз возрастает и требование к чувствительности аппаратуры. Переход от $q(t)$ к $i(t)$ требует и увеличения точности измеряемых параметров. Поэтому интегральный вариант самый чувствительный и точный метод измерения нестационарной проницаемости, но он же самый инерционный и малоинформативный. Наоборот, метод дифференциального импульса – самый информативный и самый чувствительный к особенностям механизма диффузии.

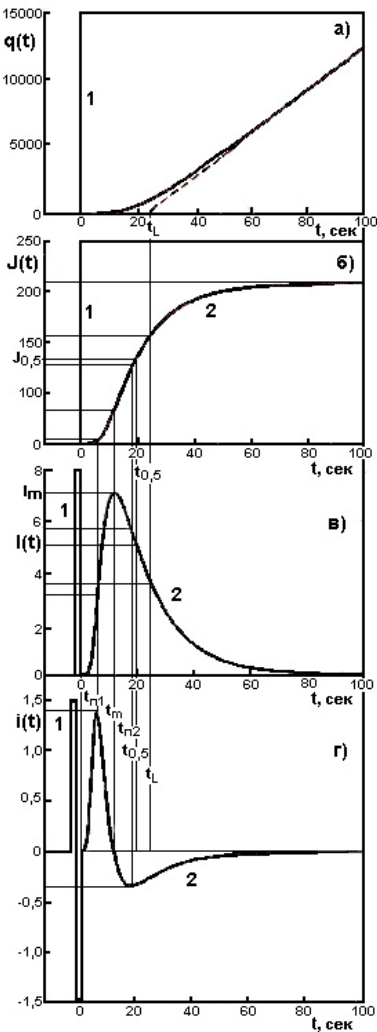
Замечание. С точки зрения обработки диффузионных кривых в рамках сложных (многопараметрических) моделей, проблема заключается в гладкости этих самых кривых: на традиционных кривых типа интегральной кривой или кривой прорыва нет резонансов, т.е. не за что зацепиться. В сущности, речь идёт в разложении гладкой кривой на несколько экспонент, а это задача, с которой современная статистика так и не справилась и можно твёрдо утверждать, что в этом веке не справится. Поэтому приходится искать режимы экспериментов, дающие кривые с экстремумами, такие как импульсный вариант, дифференциальный импульс, концентрационные волны и т.п.

По мере движения $q(t)$ к $i(t)$ увеличивается число особых точек на кривых: на интегральной кривой $q(t)$ имеется одна точка – пересечение экстраполированного на ранние времена прямолинейного участка с осью абсцисс (t) – время запаздывания, t_L . Физический смысл этой точки – математическое ожидание кривой прорыва ($J(t)$), т.е. первый начальный статистический момент от кривой прорыва, μ_1 . На кривой прорыва, $J(t)$, выделяется значение стационарного потока, т.е. потока при бесконечно большом времени, J_∞ , и время $t_{1/2}$ – время достижения потока, половинного от стационарного, т.е. $J(t)/J_\infty=0,5$. С статистической точки зрения –

это медиана кривой прорыва. Из кривой $J(t)$ также следует, что при времени запаздывания поток достигает 62% от своего стационарного значения. На кривой $J(t)$ есть точка перегиба, достигаема при $t_{пер}$, когда поток равен 24,4% от стационарного. Эта точка более наглядно проявляется на кривой $I(t)$, где она соответствует максимуму $I_m(t)$, т.е. $t_{пер}=t_m$ – мода распределения проницаемости. На кривой $I(t)$, помимо максимума, присутствуют две точки перегиба: t_{n1} и t_{n2} , смысл которых понятен из вида кривой $i(t)$: t_{n1} – максимум на кривой, t_{n2} – минимум, в третьей особой точке $t_{пер}$ $i=0$. В точке t_{n1} поток достигает 2,2% от стационара (это время иногда называют временем прорыва (проскока)), а в точке t_{n2} – 51,5% (близко к медиане).

В нашем примере $t_{n1}=6$ сек, $J(t_{n1})=0,022$; $t_m=12,071$ с, $J(t_m)=0,244$; $t_{0,5}=18,275$ с; $J(t_{0,5})=0,5$; $t_{n2}=18,7$ с, $J(t_{n2})=0,515$; $t_L=21,93$ с, $J(t_L)=0,617$. Из всех особых точек, самой важной является точка перегиба $t_{пер}=t_m$. Определение её никак не связано со стационаром и её можно найти, не дожидаясь достижения стационарного течения газа через мембрану. Её точность менее всего подвержена влиянию флуктуациям, имеющих место на начальном и конечном участках диффузионных кривых. Поэтому коэффициент диффузии, рассчитанный по этой точке наиболее точная величина. Точка перегиба – внутренний репер кривой прорыва; по ней можно рассчитать любую другую особую точку и сравнить с экспериментом.

Рис. 2. Кинетические кривые в различных вариантах метода проницаемости (проницаемость кислорода через плёнку из поливинилтриметилсилана при комнатной температуре): а) – интегральный вариант (количество газа, прошедшее через мембрану ко времени t), б) – дифференциальный вариант – кривая прорыва (поток газа на выходе из мембраны), в) – импульсный вариант (поток газа на выходе из мембраны при подаче на вход мембраны короткого импульса концентрации газа), г) метод дифференциального импульса (на входе мембраны положительный скачок давления сменяются таким же отрицательным скачком). 1 – концентрация газа на входе в мембрану, 2 – на выходе мембраны.



В нашем примере отношение времён особых точек $t_{n1}:t_m:t_{n2}:t_{0,5}:t_L=6:12,072:18,28: 18,7:21,93$. Если принять $t_{nep}=t_m=1$, то отношение времён особых точек принимает вид: $0,4958:1,0:1,5255:1,55: 1,82$. Это соотношение – критериальный признак классического механизма диффузии. Если соотношения экспериментально определённых особых точек подчиняется этой пропорции, то можно гарантировать, что диффузия газа в данной мембране описывается двумя законами Фика, а растворимость – законом Генри. Если эта пропорция не соблюдается, то при обработке результатов нужно искать более сложные модели. При этом характер отклонения может подсказать направление, в котором нужно искать модель. Так, при параллельной диффузии, коэффициенты диффузии, рассчитанные по увеличивающимся во времени особым точкам будут закономерно уменьшаться.

Таким образом, любой из этих точек можно воспользоваться для определения коэффициента диффузии. Например:

$$D = \frac{H^2}{10,9\tau_{nep}} = \frac{H^2}{7,2\tau_{1/2}} = \frac{H^2}{6\tau_L} \quad (5)$$

причем:

$$J_\infty = \frac{J(\tau_{nep})}{0,2442} = \frac{J(\tau_{1/2})}{0,5} = \frac{J(\tau_L)}{0,6266} \quad (6)$$

2.2 Метод квантилей

Другой способ проверки адекватности модели классической диффузии построен на разбиении пика проницаемости (измеренного в импульсном варианте метода проницаемости). Форму искажения бесконечнотонкого прямоугольного импульса после прохождения его через мембрану можно изучить следующим образом. Методами математического моделирования рассчитаем теоретический пик и пронормируем его так, чтобы площадь пика равнялась единице. Разобьём амплитуду пика на десять равных участков, продолжим прямые до пересечения с графиком $I(t)$ и из точек пересечения опустим перпендикуляры на ось времён, найдя таким образом 9 времён слева от пика и 9 времён справа от пика. Эти времена можно использовать для расчёта ширин пика и его асимметрий на разных высотах. Обозначим времена слева от пика, как t_{-i} , t_{+i} . Ширина пика на высоте h_i равна d_i . Пронормируем её на ширину пика на полувысоте. Тогда приведённые ширины пиков:

$$d_i = \frac{t_{+i} - t_{-i}}{t_{+1/2} - t_{-1/2}} \quad (7)$$

Рис. 2. Форма бесконечнотонкого импульса (дельта-функция) после его прохождения через мембрану.

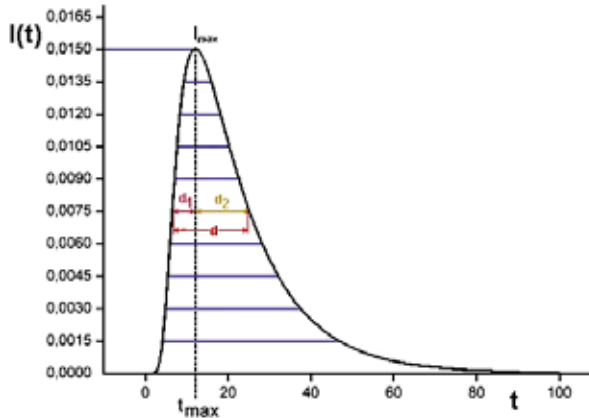
Форму пика можно задать полуширинами отдельно для левой стороны пика и отдельно для правой. Полуширина с левой стороны $\Delta_{-i} = \frac{t_m - t_{-i}}{d_i}$, а с правой $\Delta_{+i} = \frac{t_{+i} - t_m}{d_i}$. Для удобства анализа можно представить асимметрии в виде $\delta_i = \Delta_{+i} - \Delta_{-i}$, или

$\eta_i = \frac{\Delta_{+i}}{\Delta_{-i}}$. Любую из этих мер асимметрии можно использовать для анализа формы кривой. Естественно, что каждому времени t_i соответствует поток в импульсе $I(t_i)$ и поток кривой прорыва $J(t_i)$. Значения $J(t_i)$ можно использовать для нахождения t_i (и всевозможных ширин и асимметрий) не прибегая к импульсному методу, а работая только с кривой прорыва.

Результаты математического моделирования приведены на **Рис.2** и в **Табл.1**.

Табл. 1. Ширины, полуширины и соотношения асимметрий пика, измеренные на различных высотах пика (импульсный вариант проницаемости).

I_i/I_{max}	$d_{1i}/d_{0,5}$	$d_{2i}/d_{0,5}$	$d=(d_{1i}+d_{2i})/d_{0,5}$	$(d_{1i}-d_{2i})/d_{0,5}$	d_{1i}/d_{2i}
0.1	0,421	1,862	2,284	1,441	0,226
0.2	0,385	1,366	1,751	0,980	0,282
0.3	0,355	1,074	1,429	0,718	0,331
0.4	0,328	0,865	1,193	0,5373	0,379
0.5	0,210	0,700	1	0,400	0,428



0.6	0,270	0,562	0,832	0,291	0,482
0.7	0,238	0,439	0,677	0,201	0,542
0.8	0,199	0,323	0,522	0,124	0,615
0.9	0,147	0,205	0,352	0,058	0,715

2.3 Метод моментов

Ещё одним методом оценивания параметров модели с распределёнными параметрами является метод детерминированных моментов. Термин детерминированный момент используется для того, чтобы провести различие между моментами распределения случайной величины и моментами от кинетических кривых. Основное преимущество использования детерминированных моментов состоит в том, что соотношения между моментами характеристик процесса и параметрами модели являются значительно более простыми, чем соотношение между полным решением и моделью процесса. Кроме того, для некоторых моделей невозможно получить аналитическое решение, тогда как моменты можно определить аналитически.

S-образный вид кривой прорыва, возможность нормировки её на стационарный поток (что заставляет функцию изменяться от 0 до 1), позволяет рассматривать нормированную кривую прорыва как интегральное распределение специального вида и использовать для расчёта коэффициента диффузии такой аппарат математической статистики как метод моментов.

Поток газа на выходе из мембраны (кривая прорыва) описывается выражением:

$$J(t) = J_{\infty} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left\{ - \left(\frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\} \right] \quad (8)$$

Прохождение бесконечно тонкого импульса концентрации через мембрану:

$$J_{\text{имп}}(t) = 2J_{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{n^2 \pi^2 D}{H^2} \exp \left\{ - \left(\frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\} \quad (9)$$

где $J_{\infty} = \frac{DSC_0}{H}$ - стационарный поток газа на выходе из мембраны, H - толщина мембраны, C_0 -

концентрация газа на входе в мембрану (предполагается, что на выходе из мембраны концентрация равна нулю), S - площадь поверхности мембраны, D - коэффициент диффузии газа в мембране, t - время диффузии.

Пронормируем поток $J(t)$ на стационарное значение J_{∞} . Тогда функцию

$$F = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left\{ - \left(\frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\}, \quad (10)$$

изменяющуюся от 0 до 1, со статистической точки зрения можно рассматривать как интегральное распределение проницаемости, а производную от неё

$$f = \frac{dF}{dt} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{n^2 \pi^2 D}{H^2} \exp \left\{ - \left(\frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\} \quad (11)$$

- как плотность вероятности проницаемости.

Как известно, моменты от плотности распределения можно найти по формулам:

Начальные моменты:

$$\mu_k = \int_{-\infty}^{\infty} t^k f(t) dt \quad (12)$$

где μ_k - k -ый начальный момент (обычно рассчитывают четыре начальных момента, причём μ_1 имеет специальное название «математическое ожидание»).

Центральные моменты:

$$M_k = \int_{-\infty}^{\infty} (t - \mu_1)^k f(t) dt \quad (13)$$

называется k -м **центральным моментом** случайной величины.

$M_1 = 0$

$M_2 = \sigma^2$ - дисперсия

M_3 - асимметрия

M_4 - эксцесс

Связь между начальными и центральными моментами устанавливается формулами:

$$M_2 = \mu_2 - (\mu_1)^2 \quad (14)$$

$$M_3 = \mu_3 - 3\mu_1\mu_2 + 2(\mu_1)^3 \quad (15)$$

$$M_4 = \mu_4 - 4\mu_1\mu_3 + 6\mu_1^2\mu_2 - 3\mu_1^4 \quad (16)$$

Основные моменты:

$$\beta_1 = \frac{M_3^2}{M_2^3} \quad (17)$$

$$\beta_2 = \frac{M_4}{M_2^2} \quad (18)$$

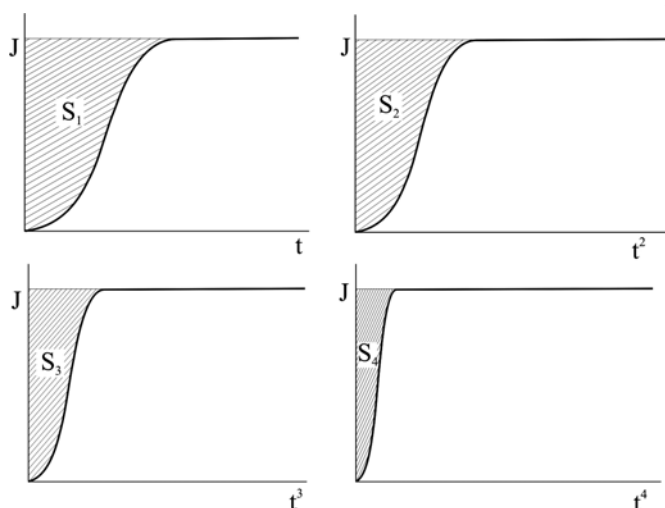


Рис. 3. Графики, иллюстрирующие расчет четырёх начальных моментов из экспериментальных данных по проницаемости.

Показатели асимметрии и эксцесса:

$$\gamma_1 = \pm\sqrt{\beta_1} = \frac{M_3}{M_2\sqrt{M_2}} \quad (19)$$

$$\gamma_2 = \beta_2 - 3 = \frac{M_4}{M_2^2} - 3 \quad (20)$$

Формулы для нормированных на дисперсию асимметрию и эксцесса подобраны так, чтобы можно было легко сравнивать с нормальным распределением (Гаусс), ибо для Гаусса $\gamma_1=0$ и $\gamma_2=0$.

Асимметрия показывает степень и характер отклонения распределения от симметричного, параметр γ_1 может быть как положительным (крутой задний фронт) и отрицательным (пологий фронт при больших временах – распределение с хвостом); параметр γ_2 всегда положителен он характеризует острровершинность распределения (радиус кривизны в моде): при стремлении радиуса к бесконечности распределение становится плоским и стремится к равномерному распределению.

Параметрические моменты от кривой прорыва для классического механизма диффузии приведены в **Табл. 2.**

Табл. 2. Моменты в методе газопроницаемости

Начальные моменты	Центральные моменты	Основные моменты	Показатели асимметрии и эксцесса
$\mu_1 = \frac{1}{6B}$	$M_1=0$	$\beta_1 = \frac{160}{49} = 3,2653$	$\gamma_1 = 1,807$
$\mu_2 = \frac{7}{180B^2}$	$M_2 = \frac{1}{90B^2}$	$\beta_2 = \frac{57}{7} = 8,1429$	$\gamma_2 = 5,1429$
$\mu_3 = \frac{31}{2520B^3}$	$M_3 = \frac{2}{945B^3}$		
$\mu_4 = \frac{127}{25200B^4}$	$M_4 = \frac{19}{18900B^4}$		

где $B=D/H^2$.

Из экспериментальной кривой «прорыва» первый начальный момент рассчитывается как площадь между кривой $J(t)/J_\infty$ и прямой J_∞ , на графике $J(t)/J_\infty - t$, второй момент, как аналогичная площадь на графике $J(t)/J_\infty - t^2$, третий момент – из графика $J(t)/J_\infty - t^3$ и т.д. (Рис. 3).

Если рассчитанные из экспериментальной кривой прорыва основные моменты окажутся близки к значениям $\beta_1=3,27$, $\beta_1=8,14$ (или, что тоже $\gamma_1=1,81$, $\gamma_2=5,14$), то можно утверждать, что диффузия газа в полимера подчиняется законам Фика и Генри. Тогда по любой формуле для моментов, зная толщину мембраны, можно найти коэффициент диффузии. Если же экспериментальные моменты далеко уходят от теоретических, то следует искать другую модель растворения и диффузии. По характеру отклонений можно найти класс моделей, перспективных с точки зрения выявления механизма процесса.

2.4 Метод функциональных масштабов

Рассмотренный ранее метод особых точек использует только небольшая часть информации, содержащейся в экспериментальных данных. В результате коэффициенты диффузии оказываются определёнными с большими ошибками. В этом случае лучшие результаты даёт метод функциональных масштабов. Существует возможность использования функционального масштаба (так называемой «диффузионной бумаги»), сводящей сложные зависимости к линейным, для определения параметров диффузии (коэффициента диффузии, коэффициента проницаемости, константы растворимости и времени запаздывания аппаратуры) и их ошибок.

Сведение сложной зависимости между исследуемыми величинами к линейной, позволяет значительно облегчить обработку результатов ряда физико-химических экспериментов. Так, логарифмический масштаб применяется для расчета энергии активации и частотного множителя из температурной зависимости коэффициента диффузии, вероятностный масштаб - для проверки гипотезы о законе статистического распределения случайной величины и т.п.

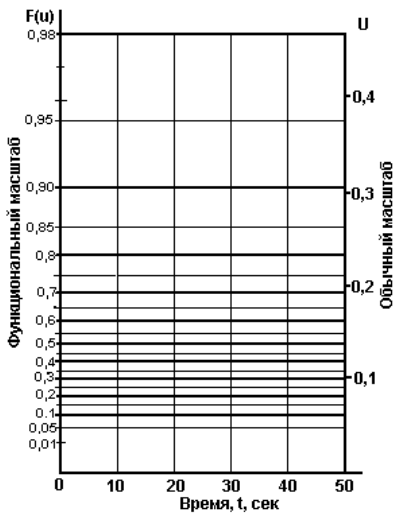


Рис. 4. Диффузионная бумага с нанесённым на неё функциональным масштабом для метода проницаемости.

Преимущество метода спрямленных диаграмм: представление экспериментальных данных в виде прямолинейной зависимости, простота и наглядность, возможность использования линейного метода наименьших квадратов, а также возможность проверки (по величине коэффициента корреляции адекватности используемой математической модели), привели к разработке соответствующих бумаг, избавляющих исследователя от необходимости проведения расчетов по переходу от исходного масштаба к функциональному. Существуют диаграммные бумаги для осуществления преобразований к логарифму, квадратному корню, обратной величине и т.п.

Созданы и «диффузионные» бумаги, предназначенные для обработки результатов диффузионных экспериментов, в частности, проведённых методом проницаемости.

В методе проницаемости зависимость потока газа через мембрану от времени описывается выражением:

$$\frac{J(t)}{J_\infty} = F(u) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\{-n^2 \pi^2 u\} \quad (21)$$

где $u = \frac{Dt}{H^2}$.

При создании диаграммной бумаги по этому уравнению рассчитывают зависимость $F(u)$. Переход от правой части уравнения к левой в процессе счёта осуществлялся автоматически. Разбив $F(u)$ на равномерные интервалы (обычно выбирают шаг 1%), вычисляют u , при которых достигаются эти значения $F(u)$. Для создания функционального масштаба, с правой стороны оси ординат наносят значения u в обычном масштабе, затем с левой стороны приписывают соответствующие им значения $F(u)$. Полученный масштаб и будет исходным функциональным масштабом (ось абсцисс является обычной осью времен).

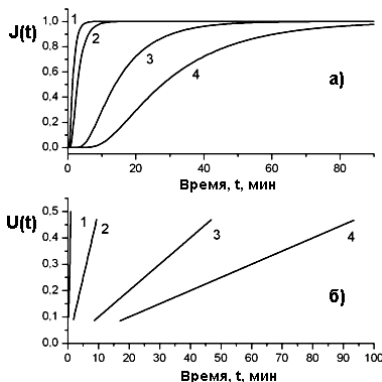


Рис. 5. Влияние величины коэффициента диффузии на формы кривых газопроницаемости: а – дифференциальный вариант проницаемости; б – интегральный вариант проницаемости; в – кривая прорыва, построенная в функциональном масштабе. Коэффициент диффузии: 1 – 10^{-5} , 2 – $5 \cdot 10^{-6}$, 3 – 10^{-6} , 4 – $5 \cdot 10^{-7}$.

Функциональный масштаб для кривой прорыва приведён в **Табл. 3**.

При обработке результатов, экспериментальные данные нормируют на J_∞ и в функциональных координатах строят зависимость от $J(t)/J(\infty)=F(u)$. Каждая точка на полученном графике имеет координаты (t,u) построенная зависимость описывается прямой:

$$u = \frac{D(t-t_0)}{L^2} \quad (22)$$

где t_0 - отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, который отражает время начала диффузии и может быть использован для определения инерционности аппаратуры.

Коэффициент диффузии найдем по формуле:

$$D=L^2\text{tg}\alpha \quad (23)$$

Табл. 3. Функциональный масштаб для метода проницаемости

$F(u)$	u	$F(u)$	u	$F(u)$	u	$F(u)$	u
0.01	0.03942	0.26	0.09441	0.51	0.14093	0.77	0.219
0.02	0.04475	0.27	0.09611	0.52	0.14312	0.78	0.2235
0.03	0.04865	0.28	0.0978	0.53	0.14535	0.79	0.2282
0.04	0.05187	0.29	0.0995	0.54	0.14762	0.8	0.2332
0.05	0.05471	0.3	0.10121	0.55	0.14993	0.81	0.2384
0.06	0.05728	0.31	0.10293	0.56	0.15229	0.82	0.2439
0.07	0.05967	0.32	0.10466	0.57	0.1547	0.83	0.2497
0.08	0.06192	0.33	0.10639	0.58	0.15715	0.84	0.2558
0.09	0.06406	0.34	0.10814	0.59	0.15967	0.85	0.2624
0.1	0.06611	0.35	0.10991	0.6	0.16223	0.86	0.2694
0.11	0.06809	0.36	0.11168	0.61	0.16486	0.87	0.2769
0.12	0.07002	0.37	0.11347	0.62	0.16755	0.88	0.285
0.13	0.07189	0.38	0.11528	0.63	0.17031	0.89	0.2938
0.14	0.07373	0.39	0.11711	0.64	0.17314	0.9	0.3035
0.15	0.07554	0.4	0.11896	0.65	0.17604	0.91	0.3141
0.16	0.07732	0.41	0.12083	0.66	0.17903	0.92	0.3261
0.17	0.07908	0.42	0.12272	0.67	0.1821	0.93	0.3396
0.18	0.08082	0.43	0.12463	0.68	0.18526	0.94	0.3552
0.19	0.08254	0.44	0.12656	0.69	0.18851	0.95	0.3736
0.2	0.08425	0.45	0.12853	0.7	0.19187	0.96	0.3962
0.21	0.08596	0.46	0.13052	0.71	0.19534	0.97	0.4252
0.22	0.08765	0.47	0.13254	0.72	0.19893	0.98	0.467
0.23	0.08935	0.48	0.13459	0.73	0.20264	0.99	0.537
0.24	0.09104	0.49	0.13667	0.74	0.20649	0.77	0.219
0.25	0.09272	0.5	0.13878	0.75	0.21049	0.78	0.2235

Согласно стандартному статистическому подходу данные в линеаризованном масштабе представляют в виде прямой

$$y=b_1+b_2x \quad (24)$$

где y – поток, представленный в функциональном масштабе, x – время, t , b_1 – время запаздывания аппаратуры, t_0 , $b_2 = \text{tg}\alpha$, где α - угол наклона прямой – параметр из которого нормировкой на квадрат толщины мембраны рассчитывается D .

Наиболее вероятные значения b_1 и b_2 можно рассчитать по формулам:

$$\bar{b}_2 = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = r \frac{s_y}{s_x} \quad (25)$$

$$\bar{b}_1 = \bar{y} - b_2 \bar{x} \quad (26)$$

где $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$, $\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$ - средние значения x и y , соответственно, n – число экспериментальных точек.

Ошибки параметров прямой:

$$s_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad s_y = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}. \quad (27)$$

Коэффициент корреляции:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(n-1)s_x s_y} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} = b_2 \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i\right)^2}}. \quad (28)$$

Коэффициент корреляции обеспечивает проверку гипотезы – чем ближе значение r к единице, тем лучше прямая линия описывает экспериментальные данные и тем справедливее становится выбор классического механизма для описания изучаемого процесса диффузии.

Значение коэффициентов парной корреляции лежит в интервале от -1 до $+1$. Его положительное значение свидетельствует о прямой связи, отрицательное – об обратной, т.е. когда растёт одна переменная, другая уменьшается. Связь считается достаточно сильной, если коэффициент корреляции по абсолютной величине превышает $0,7$ и слабой, если меньше $0,4$.

Для оценки значимости коэффициента корреляции применяется t -критерий Стьюдента. При этом фактическое значение этого критерия ($t_{эксн}$)

$$t_{эксн} = \sqrt{\frac{r^2(n-2)}{1-r^2}} \quad (29)$$

сравнивается с критическим значением ($t_{теор}$) которое берётся из таблицы значений критерия Стьюдента ($t(p,f)$) с учетом заданного уровня значимости ($p = 0,05$) и числа степеней свободы ($n - 2$). Если $t_{эксн} > t_{теор}$, то полученное значение коэффициента парной корреляции признаётся значимым.

Перейдём теперь к оценке доверительных интервалов для параметров b_1 и b_2 .

$$b_1 = \bar{b}_1 \pm \Delta b_1 \text{ и } b_2 = \bar{b}_2 \pm \Delta b_2, \quad (30)$$

где

$$\Delta b_1 = \frac{t(p,f)}{s_x} \sqrt{\frac{Q(b) \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2}{(n-2)(n-1)n}} \quad (31a)$$

$$\Delta b_2 = \frac{t(p,f)}{s_x} \sqrt{\frac{Q(b)}{(n-2)(n-1)}} \quad (31б)$$

где

$Q(b) = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 - \bar{b}_2^2 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = (n-1)(s_y^2 - b_2^2 s_x^2)$, $t(p,f)$ – критерий Стьюдента, по-прежнему $p=0,95$, но $f=n-2$.

Относительные ошибки параметров (в процентах) равны:

$$\delta_{b_1} = \frac{\Delta b_1}{b_1} 100 \text{ и } \delta_{b_2} = \frac{\Delta b_2}{b_2} 100. \quad (32)$$

Процентные ошибки параметров b_1 и b_2 равны процентным ошибкам (без учёта ошибки в определении толщины мембраны) t_0 и D . Отсюда легко найти доверительные интервалы для физических величин. Окончательно запишем:

$$t_0 = \bar{t}_0 \pm \Delta t_0 \text{ и } D = \bar{D} \pm \Delta D. \quad (33)$$

Остаточную дисперсию найдём по формуле

$$\bar{\sigma}^2 = \frac{1}{n-k} Q(b) \quad (34)$$

где n – число точек (времен), k – число параметров модели (для прямой $k=2$).

Напомним, что доверительной областью для параметров прямой является эллипсоид, рассчитываемый по формуле

$$(b_1 - \bar{b}_1) + 2\bar{x}(b_1 - \bar{b}_1)(b_2 - \bar{b}_2) + (b_2 - \bar{b}_2)^2 \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} = \frac{Q(b)F_\gamma}{(n-2)n} \quad (35)$$

где $F_\gamma(k, n-k)$ – критерий Фишера (находится из таблиц).

На диаграмме с осями b_1 и b_2 зависимость (35) будет выглядеть в виде эллипса (если ошибки b_1 и b_2 одинаковы – получим круг).

Иногда возникает вопрос: отличается ли t_0 , (т.е. параметр b_1) от нуля. Иными словами влияет ли запаздывание аппаратуры на диффузионные данные. С этой целью следует проверить гипотезу об отличии параметра b_1 от нуля.

Известно, что для простой регрессии критерий Стьюдента для b_1 записывается в виде:

$$t_1 = |b_1 - t_1^0| s_x \sqrt{\frac{(n-2)(n-1)}{Q(b)}} \quad (36)$$

в нашей гипотезе $t_1^0=0$. Затем находим табличное значение $t(p,f)$, где $f=n-k$. Если окажется, что $t_1 > t(p,f)$ то коэффициент b_1 значимо отличается от нуля, и, следовательно, время запаздывания аппаратуры следует учитывать при анализе данных диффузионного эксперимента.

Важной проблемой является отбраковка грубых сбоев – удаление из массива экспериментальных точек, выпадающих из доверительного интервала для прямой линии. С этой целью вокруг прямой строят гиперболы доверительного интервала, рассчитанные по формуле:

$$y_0 = b_1 + b_2 x \pm \sqrt{(-2L_n) \left(\frac{1}{n} + \frac{x^2}{\sum_{i=1}^n x_i^2} \right)} \quad (37)$$

В физике обычно принимают коэффициент правдоподобия $L_n = -1$.

Все экспериментальные точки, вылетевшие за коридор, описываемый гиперболами (37) можно выбросить (лучше их заменить на средние значения, чтобы не уменьшать n), снова провести прямую, и найти t_0 и D . Есть надежда, что они будут определены намного точнее.

В данном методе для оценки D используются все точки экспериментальной кривой и имеется единая реперная точка - точка "старта" (в идеальном случае прямая должна выходить из нуля).

К преимуществам данного варианта метода линеаризации по сравнению с известными методами линеаризации (спрямления начального участка кривой, или спрямление конечного участка кривой в логарифмическом масштабе) следует отнести: 1) Использование для расчёта коэффициента диффузии всех точек кривой прорыва, что значительно увеличивает точность расчёта D . 2) Наличие единая реперная точка - точка "старта" (в идеальном случае прямая должна выходить из нуля). Если прямая не выходит из нуля, то по отрезку, отсекаемому прямой на оси абсцисс, можно определить время «чистого» запаздывания аппаратуры, t_0 . 3) Метод функциональных масштабов позволяет уверенно проверять гипотезу о справедливости использования математического аппарата классической диффузии: если коэффициент регрессии $r > 0,8$, то гипотеза о классическом механизме принимается. В противном случае гипотеза отвергается и необходимо искать новую модель, в которой можно также использовать диффузионные бумаги, но не одну, а специальным образом подобранный набор разных функциональных масштабов, которые следует использовать одну за другой в определённой последовательности. 4) При наличии сложных механизмов диффузии (например, связанных с координатной, временной или координатной зависимостью коэффициента диффузии и сложной изотермой сорбцией) кривая прорыва, естественно, не спрямляется в функциональном масштабе. Однако, метод линеаризации и в этом случае является полезным, поскольку характер отклонения экспериментальной зависимости от линейной позволяет уверенно относить наблюдаемую аномалию к стандартной диффузионной ситуации, а по прямолинейному участку оценить коэффициент диффузии. В этом случае весьма полезным является банк критериальных признаков механизмов диффузии (искривление начального или конечного участков кривой в ту или иную сторону).

3. ПРОНИЦАЕМОСТЬ, КАК ПЕРЕДАТОЧНАЯ ФУНКЦИЯ

3.1 Преобразование Лапласа

До сих пор мы рассматривали модели процессов проницаемости, как дифференциальные уравнения во временной области. Другим способом выражения соотношения между выходным и входным сигналами является применение передаточной функции. Покажем, что если моделью служит передаточная функция, то параметры диффузии можно оценить во временной области (пространстве оригиналов) и пространстве изображений по Лапласу.

Передаточная функция - один из способов математического описания динамической системы. Используется в основном в теории управления, связи, цифровой обработке сигналов. Представляет собой дифференциальный оператор, выражающий связь между входом и выходом линейной инвариантной во времени системы. Зная входной сигнал системы и передаточную функцию, можно восстановить выходной сигнал. В теории управления передаточная функция непрерывной системы представляет собой отношение преобразования Лапласа выходного сигнала к преобразованию Лапласа входного сигнала при нулевых начальных условиях.

Переходная характеристика (переходная функция) $h(t)$ – реакция системы на входное единичное ступенчатое воздействие при нулевых начальных условиях.

Чтобы определить переходную характеристику аналитически, следует решить дифференциальное уравнение при нулевых начальных условиях и переменной концентрации на входной поверхности мембраны. Передаточную функцию можно определить с помощью изображений Лапласа или Карсона-Хевисайда. Если подвергнуть одному из этих преобразований обе части дифференциального уравнения диффузии и найти соотношения между входными и выходными величинами при нулевых начальных условиях, то получим искомую передаточную функцию.

Здесь мы не будем детально рассматривать этот способ, напомним только, что передаточную функцию определяют как отношение изображения выходного сигнала по Лапласу к изображению входного сигнала по Лапласу.

Пусть входным воздействием является импульсная функция (дельта-функция) $C_0(t)=\delta(t)$, для которой

$$\tilde{C}_0(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} \delta(t) dt = 1 \quad (38)$$

Здесь s – комплексный параметр, а знак \sim над зависимой переменной означает, что эта переменная рассматривается в пространстве изображений, а не пространстве оригиналов.

Тогда передаточная функция оказывается преобразованной по Лапласу импульсной характеристикой и

$$\frac{\tilde{I}(s)}{\tilde{C}_0(s)} = \tilde{g}(s) \quad (39)$$

или $\tilde{I}(s) = \tilde{g}(s)\tilde{C}_0(s)$,

где $\tilde{g}(s)$ - преобразованная по Лапласу импульсная характеристика.

Импульсная переходная функция (импульсная переходная характеристика, импульсная характеристика, ИПФ) - выходной сигнал динамической системы как реакция на входной сигнал в виде дельта-функции Дирака. В цифровых системах входной сигнал представляет собой простой импульс минимальной ширины (равной периоду квантования для дискретных систем) и максимальной амплитуды.

Импульсная функция позволяет вычислить реакцию системы на произвольное входное воздействие при нулевых начальных условиях, т.е. выходной сигнал линейной системы может быть получен как свертка его входного сигнала и импульсной характеристики системы. Переходная и импульсная функции однозначно связаны между собой и по одной всегда можно вычислить другую.

Таким образом, в пространстве изображений по Лапласу выходной сигнал можно найти как произведение входного сигнала на импульсную характеристику. Если передаточная функция известна, выходной сигнал линейной (по зависимой переменной) модели при любом входном сигнале можно найти с помощью приведённой выше формулы.

После обратного преобразования обеих частей уравнения для любого входного сигнала получаем отклик во временной области:

$$I(t) = \int_0^t g(t-\tau)C_0(\tau)d\tau \quad (40)$$

Интеграл такого типа встречается в самых различных задачах. В теории преобразований он называется интегралом свёртки, а в классической математике – интегралом Дюамеля. Импульсная характеристика $g(t)$ называется также весовой функцией. Для модели с постоянными коэффициентами форма отклика на входной сигнал, поступающий в систему в любой момент времени, зависит только от формы входного сигнала и не зависит от времени его поступления.

Как и во временной области, так и в пространстве изображений, оценить параметры передаточной функции можно методом наименьших квадратов.

Важным свойством импульсной характеристики является тот факт, что на её основе может быть получена комплексная частотная характеристика, определяемая как отношение комплексного спектра сигнала на выходе системы к комплексному спектру входного сигнала. Частотная характеристика фильтра определяется как преобразование Фурье от импульсной характеристики.

3.2 Спектральный анализ

Как известно, мощным инструментом обработки данных, определённых дискретной зависимостью $y(x_i)$ или непрерывной функцией $f(x)$, является спектральный анализ, имеющий в своей основе различные интегральные преобразования. Спектром совокупности данных $y(x)$ называют некоторую функцию другой координаты $F(\omega)$, полученную в соответствии с определённым алгоритмом. Примерами спектров являются

преобразование Фурье и вейвлет-преобразование. Каждое из интегральных преобразований эффективно для решения своего круга задач анализа данных.

Оценивание параметров в частной, а не во временной области, проводится по двум причинам:

Аналитическое выражение иногда проще получить в частотной области, чем во временной.

Для некоторых моделей частотную характеристику можно получить аналитически, но нельзя найти решение во временной области. Кроме того, решение модели может выражаться в виде сложного ряда, для которого трудно получить цифровой результат

Аналізу поддаются лишь модели, соответствующие линейным дифференциальным уравнениям в частных производных с постоянными коэффициентами.

Рассмотрим теперь основные методы анализа переходных процессов, а затем применим их к методу нестационарной газопроницаемости. Мы не будем анализировать все существующие методы спектрального анализа, а ограничимся преобразованием Фурье.

Преобразование Фурье - преобразование функции, превращающее её в совокупность частотных составляющих. Преобразование Фурье - интегральное преобразование, раскладывающее исходную функцию по базисным функциям, в качестве которых выступают синусоидальные (или мнимые экспоненты) функции, то есть представляет исходную функцию в виде интеграла синусоид (мнимых экспонент) различной частоты, амплитуды и фазы. Преобразование обратимо, причем обратное преобразование имеет практически такую же форму, как и прямое преобразование.

В основе преобразования Фурье (ПФ) лежит чрезвычайно простая идея – почти любую периодическую функцию можно представить суммой отдельных гармонических составляющих (синусоид и косинусоид с различными амплитудами A , периодами T и, следовательно, частотами ω).

Не периодическая функция $f(t)$ может быть представлена по теореме Фурье в виде непрерывного набора гармонических колебаний с различными частотами.

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) \exp\{i\omega t\} d\omega \quad (41)$$

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp\{-i\omega t\} dt \quad (42)$$

Соотношения (41) и (42) называются **обратным и прямым** Фурье-преобразованием соответственно. В общем случае спектр $F(\omega)$ оказывается непрерывным.

На будут важны спектральные разложения некоторых разрывных функций типа прямоугольных импульсов.

Ступень или **единичная прямоугольная функция** $1(t)$ определяется уравнениями:

$$1(t)=0 \text{ при } t<0$$

$$1(t)=1 \text{ при } t\geq 0$$

При больших длительностях этой ступени ($T_0 \rightarrow \infty$) амплитудный спектр ступени имеет вид:

$$S(\omega) = \frac{1}{\omega} \quad (43)$$

Прямоугольный импульс длительности Δt и амплитуды a . Он – не что иное, как разность двух единичных прямоугольных функций, амплитуды которых смещены на время Δt :

$$F(t)=a \text{ при } a \leq t \leq \Delta t$$

$$F(t)=0 \text{ при } t \leq 0, t \geq \Delta t$$

Эта разность даёт преобразование Фурье (амплитудный спектр):

$$F(\omega) = A \int_{-\frac{\Delta t}{2}}^{\frac{\Delta t}{2}} \exp\{-i\omega t\} dt = \frac{2A \sin \frac{\omega \Delta t}{2}}{\omega \Delta t} \quad (44)$$

Cos-коэффициенты (Real):

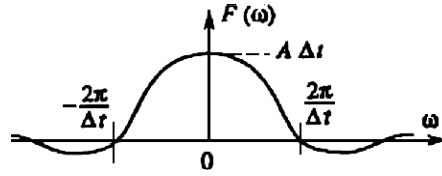
$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cos \omega t = a \int_0^{\Delta t} \cos \omega t dt = a \frac{\sin \omega \Delta t}{\omega} \quad (45)$$

Sin- разложение (Imag):

$$B(\omega) = \int_0^{\Delta t} \sin \omega t = \frac{1 - \cos \omega \Delta t}{\omega} \quad (46)$$

Амплитудо-частотный спектр:

$$S(\omega) = \sqrt{A(\omega)^2 + B(\omega)^2} = \frac{2}{\omega} \sqrt{\frac{1 - \cos \omega \Delta t}{2}} = \left| \frac{2a \sin \frac{\omega \Delta t}{2}}{\omega} \right| = \left| \frac{2A \sin \frac{\omega \Delta t}{2}}{\omega} \right| \quad (47)$$



Здесь A – площадь, ограничиваемая импульсом длительности Δt , $A = a\Delta t$.

Рис. 6. Спектр одиночного прямоугольного импульса

Спектр $F(\omega)$ по положительным и отрицательным частотам оказался в данном случае чисто действительным. Фазово-частотный спектр:

$$\phi(\omega) = \arctg \frac{B(\omega)}{A(\omega)} = \arctg \frac{(1 - \cos \omega \Delta t)\omega}{\omega a \sin \omega \Delta t} = \arctg \frac{1 - \cos \omega \Delta t}{a \sin \omega \Delta t} \quad (48)$$

Мгновенный импульс $F(t)$ до значения a в течение бесконечно малого времени $\delta \Delta t$ при $t=0$ имеет самый простой амплитудный спектр $S(\omega)=1$.

Полуширина «главного максимума» функции $F(\omega)$ равна $\Delta \omega = \frac{2\pi}{\Delta t}$. Произведение длительности сигнала Δt на $\Delta \omega$ есть

$$\Delta t \cdot \Delta \omega = 2\pi \quad (49)$$

Формула (49) называется *соотношением неопределенности*. Она справедлива для любых функций $f(t)$ и $F(\omega)$, связанных преобразованием Фурье, если понимать это соотношение как равенство по порядку величины. Это соотношение – одно из самых важных и универсальных соотношений в физике колебаний и волн.

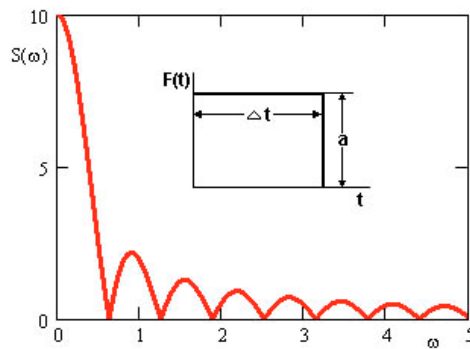


Рис. 7. Прямоугольный импульс и его частотный спектр.

Мгновенный импульс $F(t)$ до значения a в течение бесконечно малого времени $\delta \Delta t$ при $t=0$ имеет самый простой амплитудный спектр $S(\omega)=1$. При $\Delta t \rightarrow \infty$ прямоугольный импульс переходит в ступеньку.

Важно понимать, что с увеличением длительности сигнала его спектр сжимается, и, наоборот, с сокращением его продолжительности спектр значительно расширяется.

Займёмся теперь Фурье-преобразованием кривой прорыва (концентрация на входе – в виде ступени или прямоугольного импульса) аналитическими методами.

В классическом варианте метода проницаемости, концентрация газа на входе мембраны имеет вид ступени. Её частотный спектр представлен на **Рис. 8а**. При больших длительностях этой ступени ($T_0 \rightarrow \infty$) спектр имеет вид:

$$S(\omega) = \frac{1}{\omega} \quad (50)$$

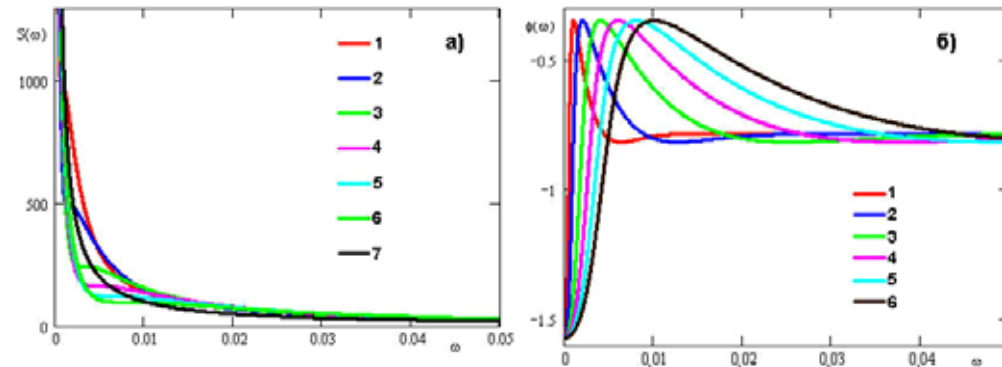


Рис. 8. Амплитудная (а) и фазовая (б) частотные характеристики кривой прорыва (аналитическое решение): $H=10^{-2}$ см, $D=1 \cdot 10^{-8}$ (1), $2 \cdot 10^{-8}$ (2), $4 \cdot 10^{-8}$ (3), $6 \cdot 10^{-8}$ (4), $8 \cdot 10^{-8}$ (5) и $1 \cdot 10^{-7}$ (6) $\text{см}^2/\text{с}$, кривая 7 – спектр ступеньки на входе в мембрану ($S(\omega)=1/\omega$).

Применив к $J(t)$ преобразование Фурье, получим

$$F(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} [A(\omega) \cos \omega t + B(\omega) \sin \omega t] d\omega, \quad (51)$$

где

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) \cos \omega t \quad (51a)$$

$$B(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) \sin \omega t \quad (51b)$$

Амплитудный спектр:

$$S(\omega) = \sqrt{A^2(\omega) + B^2(\omega)} \quad (52)$$

Введём обозначения:

$$J_{\infty} = \frac{C_0 D S}{H}; \quad u = \left(\frac{n\pi}{H} \right)^2 D \quad (53)$$

Тогда

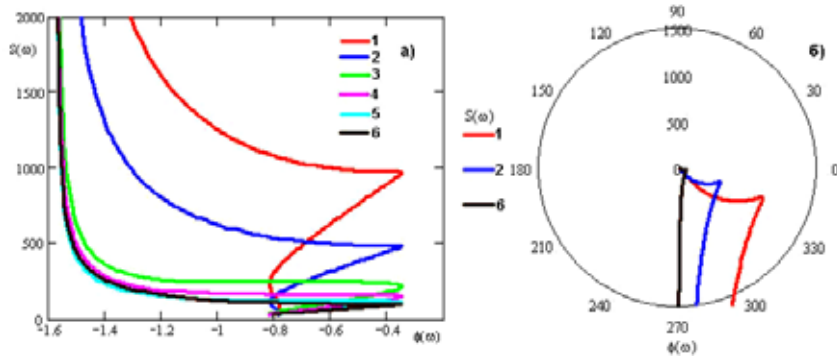


Рис. 9. Амплитудо-фазовый частотный спектр кривой прорыва: декартовы (а) и полярные (б) координаты. Обозначения, как на предыдущем рисунке.

$$B(\omega) = J_{\infty} \left(\frac{1}{\omega} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \omega}{u^2 + \omega^2} \right) \quad (54)$$

$$A(\omega) = 2J_{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n u}{u^2 + \omega^2} \quad (55)$$

Спектральное разложение выходного потока (кривая прорыва) в классическом варианте метода проницаемости:

$$S(\omega) = J_{\infty} \sqrt{\left(\frac{1}{\omega} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \omega}{u^2 + \omega^2} \right)^2 + \left(2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n u}{u^2 + \omega^2} \right)^2} \quad (56)$$

При больших временах: $F(t) \rightarrow 2e^{-\beta t}$ и $S(\omega) = \frac{J_{\infty}}{\omega}$.

Частотная характеристика реальной кривой прорыва лежит между двумя этими функциями.

Фазу найдём, как обычно:

$$\phi(\omega) = \text{arctg} \frac{B(\omega)}{A(\omega)} \quad (57)$$

Амплитудо- и фазовые частотные характеристики кривой прорыва представлены на **Рис. 10**, а амплитудо-фазовые в различных масштабах – на **Рис. 11**.

Применим теперь разложение Фурье для импульсного варианта метода проницаемости. Будем рассматривать ситуацию, когда на входе в мембрану подан прямоугольный импульс концентрации длительностью T_0 .

Для ступеньки концентрации на входе в мембрану ограниченной длительности T_0 , спектр имеет вид:

$$S(\omega) = \left| \frac{a \sin \frac{\omega T_0}{2}}{\omega} \right| \quad (58)$$

Спектральное разложение потока газа на выходе мембраны:

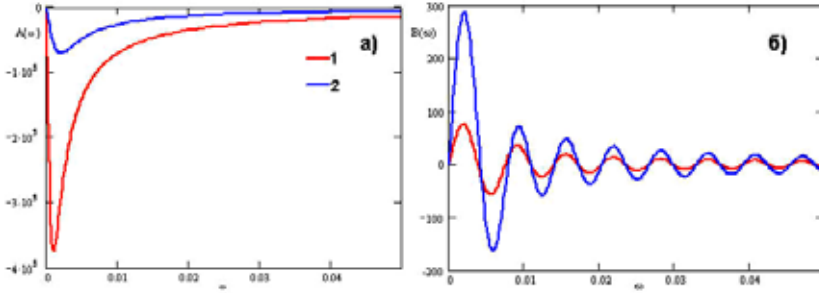


Рис. 10. Cos- (а) и Sin- (б) коэффициенты преобразования Фурье импульса концентрации, прошедшего через мембрану: $H=10^{-2}$, $T_0=1000$, $D=1*10^{-8}$ (1), $2*10^{-8}$ (2).

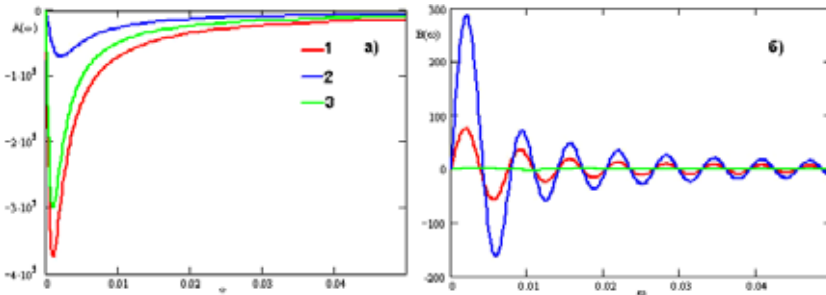


Рис. 11. Амплитудо- (а) и фазово- (б) частотные спектры в импульсном варианте метода проницаемости: $H=10^{-2}$, кривая 1: $D=10^{-8}$, $T_0=1000$; кривая 2: $D=2*10^{-8}$, $T_0=1000$, кривая 3: $D=10^{-8}$, $T_0=500$.

$$B(\omega) = J_\infty \int_0^{T_0} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-ut) \right] \sin \omega t dt = J_\infty \int_0^{T_0} \sin \omega t dt + 2J_\infty \int_0^{T_0} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-ut} \sin \omega t dt \quad (59)$$

$$B(\omega) = J_\infty \left\{ \frac{1 - \cos \omega T_0}{\omega} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left[\frac{\omega - e^{-uT_0} u \sin \omega T_0 - e^{-uT_0} \omega \cos \omega T_0}{u^2 + \omega^2} \right] \right\} \quad (60)$$

$$A(\omega) = J_\infty \int_0^{T_0} \cos \omega t dt + 2J_\infty \int_0^{T_0} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\beta t} \cos \omega t dt \quad (61)$$

$$A(\omega) = J_\infty \left\{ \frac{\sin \omega T_0}{\omega} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{u + e^{-uT_0} \omega T_0 - u e^{-uT_0} \cos \omega T_0}{u^2 + \omega^2} \right\} \quad (62)$$

Спектральная характеристика

$$S(\omega) = \sqrt{A(\omega)^2 + B(\omega)^2} = J_\infty \sqrt{\frac{2(1 - \cos \omega T_0)}{\omega^2} + \Theta^2} \quad (63),$$

где

$$\Theta^2 = 4 \left(\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\omega - u e^{-uT_0} \sin \omega T_0 - \omega e^{-uT_0} \cos \omega T_0}{u^2 + \omega^2} \right)^2 + \left(\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{u + \omega e^{-uT_0} \sin \omega T_0 - u e^{-uT_0} \cos \omega T_0}{u^2 + \omega^2} \right)^2 \quad (64)$$

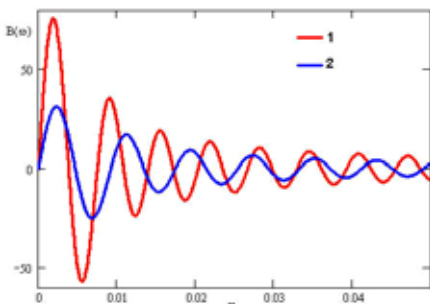


Рис. 12. Зависимость формы фазово-частотного спектра в импульсном варианте метода проницаемости от длительности импульса концентрации газа на входе в мембрану: $T_0=1000$ (1) и 800 (2).

Сдвиг фазы:

$$\phi(\omega) = \arctg \frac{B(\omega)}{A(\omega)} \quad (65)$$

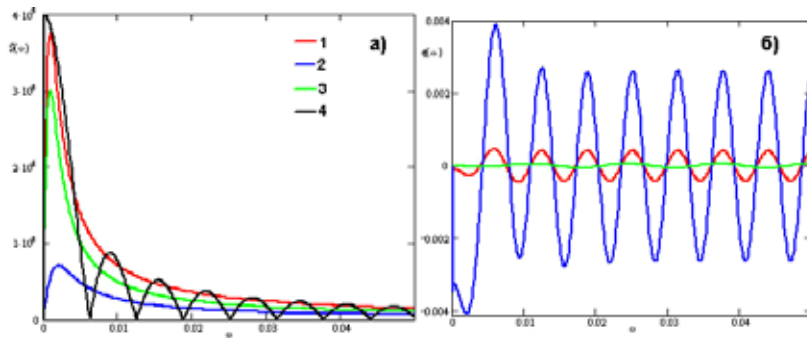
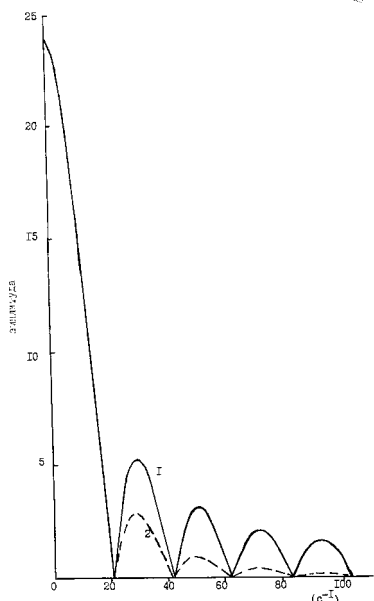


Рис. 13. Амплитудо- (а) и фазо- (б) частотные характеристики прямоугольных концентрационных импульсов, прошедших через мембрану, от длительности импульса: кривая 1: $D=10^{-8}$, $T_0=1000$, кривая 2: $D=2 \cdot 10^{-8}$, $T_0=1000$, кривая 3: $D=10^{-8}$, $T_0=500$.



На **Рис. 14** представлена амплитудная частотная характеристика прямоугольного импульса до и после прохождения его через мембрану. Видно, что в ходе диффузии, в первую очередь, падает амплитуда волн высокой частоты. Разложив входной и выходной импульсы на частотные характеристики, найдем частотный спектр мембраны. Сравнив экспериментальный спектр с эталонным, получим спектр коэффициентов диффузии. Импульсный вариант аналогичен методу концентрационных волн, но число экспериментов значительно сокращается, т.к. подобрав соответствующую длительность импульса, мы можем исследовать мембрану сразу на всех интересующих нас частотах.

Рис. 14. Влияние коэффициента диффузии на амплитудную характеристику прямоугольного импульса ($H = 0,01$ см) 1 – $D = \infty$ (вход мембраны), 2 – $D = 10^{-7}$ см²/с.

Итак, если на вход мембраны подано колебание с амплитудным спектром $S_y(\omega)$, то на выходе будут получены колебания с амплитудным спектром $S_x(\omega)$. Между этими величинами существует соотношение, которое определяет частотную характеристику мембраны $B(\omega)$:

$$B(\omega) = \frac{S_x(\omega)}{S_y(\omega)} \quad (66)$$

При этом фазовые спектры смещаются на величину $\varphi(\omega)$, также зависящую от частоты:

$$\phi_x(\omega) = \phi_y(\omega) + \varphi(\omega) \quad (67)$$

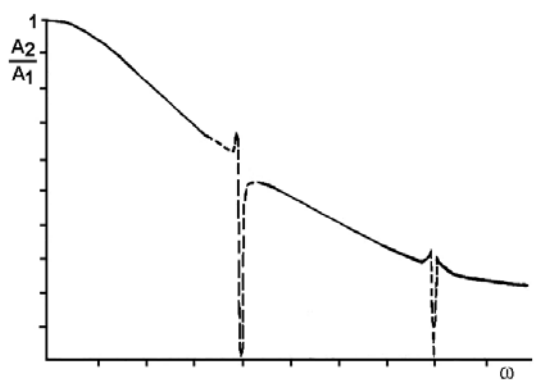
Величина $\varphi(\omega)$ называется фазовой характеристикой мембраны.

Для линейной системы из n элементов частотные характеристики перемножаются:

$$B(\omega) = B_1(\omega)B_2(\omega) \cdots B_n = \prod_{i=1}^n B_i(\omega) \quad (68)$$

а фазовые характеристики складываются

$$\varphi(\omega) = \varphi_1(\omega) + \varphi_2(\omega) + \dots + \varphi_n(\omega) = \sum_{i=1}^n \varphi_i(\omega) \quad (69)$$



Вследствие зависимости величин $B(\omega)$ и $\varphi(\omega)$ от частоты, сигналы, прошедшие сквозь линейную систему, претерпевают линейные искажения – спектры их амплитуд и фаз преобразуются.

Рис. 15. Частотная зависимость переходной функции проницаемости. Ликвидация разрывов требует использования специальных методов регуляризации.

Линейные искажения вносятся в систему для осуществления частотной селекции. Если подавляются низкие частоты, а высокие относительно усиливаются, то мы имеем дело с фильтрацией

высоких частот, в противном случае фильтрация называется низкочастотной. Если усиливаются колебания в некоторой области частот, такая фильтрация называется полосовой. Частоты, в пределах которых сигнал усиливается, называются граничными, а частота, соответствующая максимальной амплитуде, - средней частотой полосы пропускания. Разность граничных частот носит название ширины полосы пропускания. Наклон всей частотной характеристики $B(\omega)$ даёт крутизну характеристики:

$$k(\varphi) = \frac{dB(\omega)}{d\omega} \quad (70)$$

Часто вместо крутизны $k(\omega)$ употребляют логарифмическую крутизну частотной характеристики:

$$\Gamma(\omega) = \frac{d \ln B(\omega)}{d \ln \omega} = \frac{dB(\omega)}{d\omega} \cdot \frac{\omega}{B(\omega)} \left[\frac{\partial \delta}{\partial \text{окт}} \right] \quad (71)$$

Частоты, при которых определяется крутизна, должны отличаться на октаву, т.е. $\omega_2 = 2\omega_1$.

В сущности, в ходе проницаемости мембрана действует как интегрирующая цепочка – низкочастотный фильтр, т.е. подавляет высокие частоты и усиливает роль низких. Электрическая аналоговая цепочка, позволяющая моделировать переходные характеристики мембраны представлена на **Рис. 16**. Она представляет набор последовательно включённых сопротивлений и параллельно – ёмкостей (конденсаторов), один из контактов которых заземлён. Напряжение в некоторой точке – аналог напряжение. На вход подаётся изменяющееся в времени напряжение (входная концентрация), на выходе амперметр измеряет электрический ток – аналог потока диффузанта на выходе из мембраны. В этих условиях, нестационарный коэффициент диффузии:

$$D \propto \frac{1}{RC}, \quad (72)$$

где R – сопротивление всей цепи, C – ёмкость всех конденсаторов.

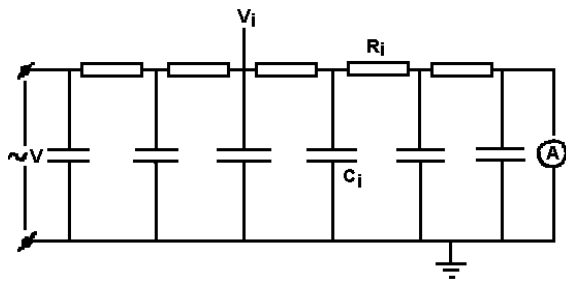


Рис. 16. Схема физического моделирования процесса газопроницаемости, иллюстрирующая действие мембраны как фильтра, отсекающего высокие частоты (высокие частоты стекают через конденсатор на землю).

Прохождение случайного сигнала через мембрану мы здесь рассматривать не будем.

4. НЕЛИНЕЙНЫЙ ВАРИАНТ МЕТОДА НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

Рассмотренные выше методики предназначены в первую очередь для быстрой оценки транспортных параметров (коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости). Они также полезны для проверки адекватности экспериментальной модели классической диффузии. Способны они прояснить и некоторые сложные ситуации. Но всё же основным методом обработки результатов экспериментов по изучению газопроницаемости полимеров является нелинейный вариант метода наименьших квадратов.

В этом случае к выходным экспериментальным кривым подгоняются теоретические кривые, подобранные для необходимых граничных и начальных условий (и геометрии мембраны) и содержащие число подбираемых параметров в соответствии с требованиями используемой математической модели.

Замечание. Важно понятие линейности модели. Этот термин можно отнести как к независимым переменным модели, так и к её параметрам. Когда мы рассматривали метод функциональных масштабов, то там модель была дважды линейна: и по параметрам и по переменным. Теперь перейдём к обсуждению кривой прорыва при классической диффузии, т.е. будем заниматься моделью, нелинейной по параметру D и по переменной t . (Функция отклика линейна по параметрам, если частные производные первого порядка по каждому из параметров не зависят ни от одного параметра).

Метод наименьших квадратов (МНК) - один из методов регрессионного анализа для оценки неизвестных величин по результатам измерений, содержащим случайные ошибки.

Идея МНК основана на том, чтобы минимизировать сумму квадратов отклонений расчетных значений от эмпирических, т.е. нужно оценить параметры о функции $f(a, x)$ таким образом, чтобы ошибки $\varepsilon_i = f(x_i) - f(a, x_i)$, точнее - их квадраты, по совокупности были минимальными. Для этого нужно решить задачу минимизации

В МНК ищется минимальное значение величина

$$Q = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n [f(x_i) - f(a_j, x_i)]^2 \rightarrow \min \quad (73)$$

где $f(x_i)$ – массив экспериментальных данных, $f(a_j, x_i)$ – массив чисел, рассчитанный по подгоночной теоретической модели, включающей несколько параметров a_j (теоретическая кривая).

Для решения задачи минимизации функционала существует два пути. Во-первых, может быть осуществлена непосредственная минимизация функции Q с помощью методов нелинейной оптимизации, позволяющих находить экстремумы выпуклых линий. Это, например, метод наискорейшего спуска, при использовании которого в некоторой исходной точке определяется антиградиент (направление наиболее быстрого убывания) функции Q . Далее находится минимум Q при движении в данном направлении, и в точке этого минимума снова определяется градиент. Процедура повторяется до тех пор, пока разница значений f на двух последовательных шагах не окажется меньше заданной малой величины. Другой путь состоит в решении системы нелинейных уравнений, которая получается из необходимых условий экстремума функции Q . Эти условия – равенство нулю частных производных функции Q по каждому из параметров a_j . Получается система уравнений, нелинейность которой обусловлена нелинейностью функции f относительно параметров a_j . Эта система уравнений может быть решена итерационными методами (когда последовательно находятся векторы параметров, все в меньшей степени нарушающие уравнения системы). Существуют методы оценивания нелинейной регрессии, сочетающие непосредственную оптимизацию, использующую нахождение градиента, с разложением в функциональный ряд (ряд Тейлора) для последующей оценки линейной регрессии. Наиболее известен из них метод Марквардта, сочетающий в себе достоинства каждого из двух используемых методов.

Функционал (73) является простейшим: он не отражает часто встречающуюся ситуацию, когда мы не можем доверять всем экспериментальным точкам. На практике, каждая точка измеряется со свойственной ей ошибкой (например, при работе с радиоактивными веществами ошибка каждого измерения равна корню квадратному из этой величины). Для учёта различной надёжности данных вводятся веса.

Обычно в МНК весовые функции вводятся следующим образом:

$$Q = \sum_{i=1}^n p_i (f(x_i) - f(a_j, x_i))^2 \quad (74)$$

где веса $p_i = \frac{k}{s_i^2}$, s_i – квадратичное отклонение измерения с номером i . Коэффициент $k > 0$ экспериментатор выбирает произвольно, руководствуясь собственной интуицией. Если все измерения равноточны, то $s_1 = s_2 = \dots = s_n$, и в этом случае можно положить $p_1 = p_2 = \dots = p_n = 1$; если же каждое f_i – арифметическое среднее из n_i равноточных измерений, то полагают $p_i = n_i$.

Замечание. Определение s_i требует параллельных измерений в каждой точке, что для кинетических кривых невозможно (исключение составляют только радиоактивные газы). Поэтому введение весов для кривых прорыва – сложная задача, её можно решить только обрабатывая ансамбль кривых, т.е. результаты параллельных экспериментов.

В методе проницаемости под функцией $F(x)$ понимают одну из функций $q(t)$, $J(t)$, $I(t)$, или какую-то другую зависимость от времени выходного параметра эксперимента (для конкретных условий эксперимента и предполагаемого механизма диффузии). Для плоской мембраны, граничных условий 1-го рода и классического механизма диффузии обычно экспериментальную кривую прорыва подгоняют по трёх параметрической модели с параметрами $a_1 = J_\infty$, $a_2 = D$, $a_3 = S$ (иногда подгонку ведут по четырём параметрической схеме – помимо указанных добавляется параметр $a_4 = t_0$ – время начала диффузии, связанное с инерционностью аппаратуры, т.к. запаздывание поступления газа на вход мембрану не всегда удаётся зафиксировать экспериментально). Толщина мембраны, её площадь и парциальные давления исследуемого газа на входе и выходе мембраны предполагаются известными.

Известны различные способы оптимизации. Среди методов без производных чаще всего используется симплексный метод и метод прямого поиска. Из градиентных методов наиболее популярны метод Гаусса, градиентный метод и метод Марквардта.

В настоящее время самым естественным для применения МНК в диффузии является использование для этой цели системы MATHAD (в 14 и выше модификациях), в которой реализован удобный нелинейный вариант МНК. Здесь подгоночную функцию позволено выражать в виде сумм рядов, а поиск минимума ведётся методом производных по параметрам. После введения экспериментального массива, формулы для теоретической зависимости и начальных значений параметров модели, программа проводит минимизацию функционала Q и выдаёт значения всех параметров модели.

Встаёт важный вопрос: насколько адекватна выбранная математическая модель экспериментальным данным и каковы ошибки рассчитанных параметров.

Для оценки погрешности аппроксимации для выборки, не имеющей параллельных опытов (а кинетические, в том числе – диффузионные, в принципе, не имеют параллельных в точке, можно использовать величину дисперсии адекватности.

$$\delta_{ad} = \frac{\sum_{i=1}^n [f(x_i) - f(a_j, x_i)]^2}{n - m - 1} \quad (75)$$

где n – число экспериментальных точек x_i , m – количество подгоняемых параметров.

Мерой среднего абсолютного отклонения является величина

$$\sigma = \sqrt{\delta_{ad}} \quad (76)$$

Средняя относительная погрешность характеризует среднее относительное отклонение расчетных и экспериментальных значений функции отклика

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{f(x_i) - f(a_j, x_i)}{f(a_j, x_i)}}{n} \quad (77)$$

При наличии параллельных опытов можно оценить дисперсию воспроизводимости, значимость коэффициентов регрессии по критерию Стьюдента, исключить незначимые коэффициенты, а также оценить адекватность уравнения по критерию Фишера.

Коэффициент детерминации (R^2) - квадрат множественного коэффициента корреляции - мера качества регрессионной модели, описывающей связь между зависимой и независимыми переменными модели. Он показывает, какая доля дисперсии результативного признака объясняется влиянием независимых переменных. Коэффициент принимает значения из интервала $[0;1]$. Чем ближе значение к 1 тем ближе модель к эмпирическим наблюдениям. В случае парной линейной регрессионной модели коэффициент детерминации равен квадрату коэффициента корреляции Пирсона, т. е. $R^2 = r^2$.

Коэффициент детерминации, R^2 , - оценка качества ("объясняющей способности") уравнения регрессии, доля дисперсии объясненной зависимой переменной $f(x_i)$:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n [f(x_i) - f(a_j, x_i)]^2}{\sum_{i=1}^n [f(x_i) - \bar{f}]^2}, \quad (78)$$

где f_i - наблюдаемое значение зависимой переменной f (выборочные данные), $f(a_j, x_i)$ - значение зависимой переменной, предсказанное по уравнению регрессии (теоретические значения), \bar{f} - среднее арифметическое зависимой переменной.

Значимость коэффициента детерминации проверяют с помощью F -критерия Фишера, который определяет случайная или нет взаимосвязь между зависимой и независимой переменными. Статистику F вычисляют по формуле:

$$F_{эксн} = \frac{R^2}{1 - R^2} \cdot \frac{n - m}{m - 1} \quad (79)$$

где: m – число параметров в уравнении регрессии; n - число наблюдений в выборочной совокупности.

Математической моделью статистического распределения F -статистики является распределение Фишера. Из таблиц находят $F_{теор}(v_1, v_2)$ при уровне значимости 0,05 и степенях свободы $v_1 = m - 1$ и $v_2 = N - m$. Если $F_{расч} > F_{теор}$, то уравнение регрессии адекватно описывает эксперимент.

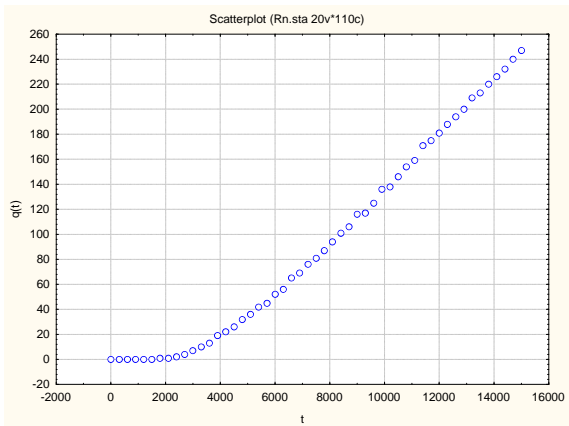
Замечание. Проверку гипотезу об адекватности модели эксперименту можно провести только, если известна ошибка каждого измерения, s_i . Тогда функционал

$$Q_{min} = \sum_{i=1}^n \frac{[f(x_i) - f(a_j, x_i)]^2}{(n - m)s_i} \quad (80)$$

можно сравнить с табличным для критерия Фишера, и по результату решить проходит модель или нет. Однако для кинетических кривых такой способ не проходит – ошибки в точке не известны. Их можно найти для ансамбля параллельных кривых. Но для единственной кривой проницаемости о справедливости модели можно судить лишь по поведению дрейфа остатков. А это – не строгий метод.

После того как произведена оценка параметров модели, рассчитывают разности фактических и теоретических значений результативного признака, и по определяют оценки случайной составляющей

$$\varepsilon(x_i) = f(x_i) - f(a_j, x_i) \quad (81)$$



Таким образом, в задачу обработки кинетической кривой входит не только построение самой модели, но и исследование случайных отклонений ε_i , т.е. остаточных величин.

Замечание. Как уже говорилось, если известны ошибки (правда, они в кинетике обычно неизвестны) для ординаты при каждом t_i , то можно использовать дисперсионный анализ для проверки адекватности модели. Однако критерий отношения дисперсий, при котором проверяется превышает ли отношение дисперсий величину критерия Фишера показывает лишь то, что подгонка в целом является удовлетворительной. Но даже если модель удовлетворяет F -критерию, всё ещё могут иметь место существенные расхождения. Такого рода расхождения часто можно заметить с помощью анализа остатков, т.е. исследуя выбор отклонений между экспериментальными и предсказанными значениями

зависимой переменной.

При использовании критериев Фишера и Стьюдента делаются предположения относительно поведения остатков ε_i : остатки представляют собой независимые случайные величины и их среднее значение равно 0; они имеют одинаковую (постоянную) дисперсию и подчиняются нормальному распределению; в их значениях должен отсутствовать тренд. Анализ дрейфа остатков - это процесс проверки выполнения этих условий. При этом обычно используют графики зависимости остатков от времени или гистограммы распределения остатков по величине. При этом предпринимаются попытки выявить характерные черты дрейфа остатков: выбросы (резко выделяющиеся значения), тренд в остатках, резкий сдвиг уровня процесса, изменение дисперсии остатков, отклонение от нормального распределения (здесь полезным может оказаться критерий Уилкса – многомерный F -критерий).

Важной проблемой при оценивании регрессии является автокорреляция остатков ε , которая говорит об отсутствии первоначально предполагавшейся их взаимной независимости. Автокорреляция остатков первого порядка, выявляемая с помощью статистики Дарбина-Уотсона, говорит о неверной спецификации подгоночного уравнения либо о наличии неучтенных факторов. Естественно, для её устранения нужно попытаться выбрать более адекватную формулу зависимости, отыскать и включить важные неучтенные факторы или уточнить период оценивания регрессии.

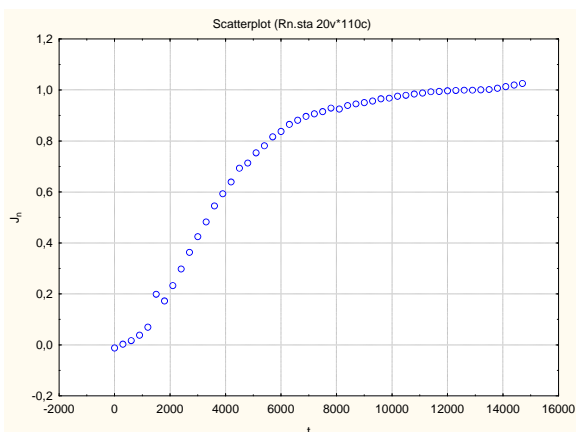
Критерий Дарбина-Уотсона - условный показатель, который применяется для выявления автокорреляции во временных рядах.

5. ПРИМЕР. Обработка результатов эксперимента по проницаемости радона сквозь полиэтиленовую плёнку

В качестве иллюстрации предлагаемого в лекции подхода, приведём результаты обработки кривой проницаемости радона (^{226}Rn) через плёнку из полипропилена высокого давления (толщина 200 микрон) при температуре 30°C , измеренной интегральным вариантом метода проницаемости. В ходе эксперимента входная поверхность мембраны омывалась радоном путём циркуляции газа-носителя между источником радона (цеолит с адсорбированным на нём радием-226) и резервуаром диффузионной ячейки. Приёмник был замкнут и не откачивался. Детектор α -излучения непрерывно регистрировал количество радона в приёмнике диффузионной ячейки.

График функции $q(t)$ (после вычета фона) приведён на **Рис. 17**. Коэффициент диффузии можно было бы найти методом Дайнеса, т.е. выбрав прямолинейный участок и проведя через него прямую.

Рис. 17. Интегральная кривая проницаемости радона через полиэтилен низкой плотности (51 – точка).



Отрезок, отсекаемый продолжением прямой на оси времен (время запаздывания t_L , он же – 1-ый статистический момент проницаемости) легко позволяет рассчитать D . Соблазнительная простота такого подхода опасна: информация о деталях процесса будет потеряна. Приходится идти другим, более кружным путём.

Рис. 18. Сглаженная кривая прорыва.

Продифференцировав кривую $q(t)$, получим зависимость потока радона через полиэтиленовую мембрану от времени, $J(t)$, - кривую прорыва. В результате получаем кривую с гигантским разбросом. Продифференцируем её ещё раз, но теперь – со сглаживанием. Заодно и пронормируем её на среднее значение стационарного потока. Полученный график $J(t)$ ведёт себя намного спокойнее (**Рис. 18**). Точкам при малых и больших временах доверять нельзя: при малых временах на данные искажающее действие оказывают флуктуации фона, дрейф фоновой линии и все аспекты, связанные с инерционностью аппаратуры, а при больших – «тягуны», связанные с замедленным выходом на стационарное состояние диффузии из-за взаимодействия радона с дефектами структуры полиэтилена.

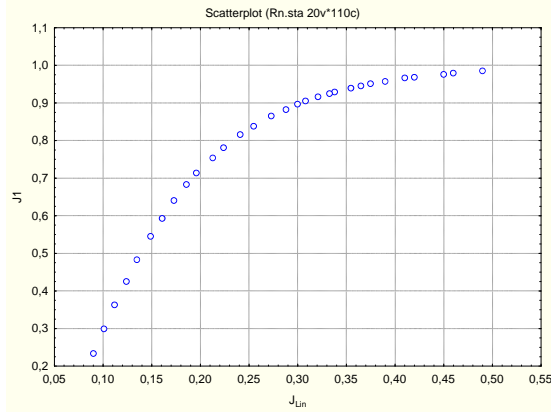


Рис. 19. Нормированная кривая прорыва без зашумлённых начальных и конечных точек. (Отобрано для обработки 30 точек).

Поэтому отбрасываем начальные и конечные точки и для последующих расчётов оставляем 30 точек (**Рис. 19**). Перестраиваем полученную кривую в функциональном масштабе (**Рис. 20**). Линейным вариантом МНК проводим через все точки прямую линию, по тангенсу угла её наклона рассчитываем коэффициент диффузии D , а по отрезку, отсекаемому на оси времён – время запаздывания аппаратуры, t_0 .

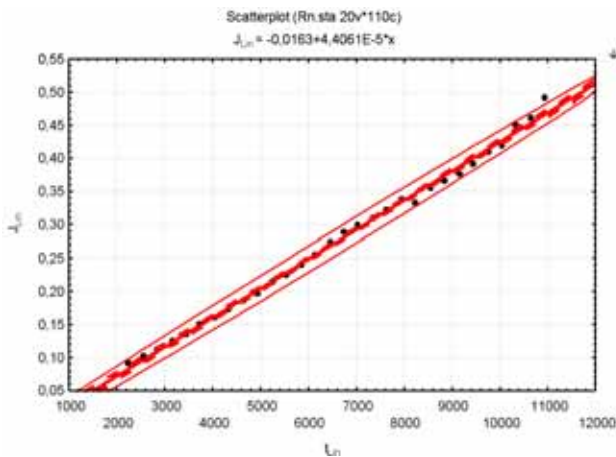


Рис. 20. Кривая прорыва, перестроенная в функциональном масштабе. Точки – экспериментальные данные, толстая красная линия – подгоночная прямая, пунктир – гиперболы доверительного 95% интервала, тонкие красные линии – овал достоверности.

Займёмся теперь статистическим анализом результатов и найдём ошибки рассчитанных параметров.

Табл. 4. Общая статистика для кривой проницаемости.

	X - координата	Y - координата
Среднее	$6,6 \cdot 10^3$	0,274
Медиана	$6,6 \cdot 10^3$	0,28
Стандартное откл.	$s(x) = 2,641 \cdot 10^3$	0,117
Дисперсия	$s^2(x) = 6,975 \cdot 10^6$	0,014

Регрессионная статистика.

Уравнение прямой: $r(x) = b_1 + b_2 \cdot x$. Отрезок, отсекаемый прямой на оси абсцисс: $b_1 = -0,016$, тангенс угла наклона прямой $b_2 = 4,406 \cdot 10^{-5}$. Коэффициент корреляции $r = 0,998$, ковариация 297,081, стандартная ошибка $7,563 \cdot 10^{-3}$. Высокое значение коэффициента корреляции показывает, что прямая хорошо описывает экспериментальные данные, что свидетельствует о справедливости в целом механизма классической диффузии и возможности надёжной оценки коэффициента диффузии.

Коэффициент диффузии $D = L^2 \cdot b_2 = 1,762 \cdot 10^{-8}$ см²/сек. Абсолютная ошибка параметра b_1 $\Delta b_1 = 7,543 \cdot 10^{-3}$, абсолютная ошибка параметра b_2 : $\Delta b_2 = 1,063 \cdot 10^{-6}$. Относительная ошибка параметра b_1 : $\delta_1 = t(p,f) \cdot \Delta b_1 / b_1 = 0,461$; Относительная ошибка параметра b_2 : $\delta_2 = t(p,f) \cdot \Delta b_2 / b_2 = 0,024$. В нашем случае $p = 0,95$, $f = n - 2 = 28$ и $t(p,f) = 2,045 \approx 2$. Тогда $\delta_1 = 0,922 = 92\%$, $\delta_2 = 0,048 = 4,8\%$.

Видно, что ошибка в определении t_0 составляет почти 100%, и т.к. величина $t_0 = 0$ попадает в этот интервал, то можно считать, что время запаздыванием аппаратуры в данном случае можно пренебречь и считать, что регистрация кривой проницаемости не отягощена систематическими ошибками. Если пренебречь ошибкой определения толщины мембраны, то доверительный 95% интервал для D равен ошибке определения b_2 , т.е. 4,8%.

Окончательно имеем для коэффициента диффузии:

$$D=1,762 \cdot 10^{-8} \pm 8.508 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$$

На первый взгляд, подгонка классической модели к экспериментальной кривой прорыва радона сквозь ПЭНП кажется хорошей. Однако посмотрим, не нуждается ли наша модель в каком-либо улучшении. С этой целью рассмотрим дрейф остатков, т.е. разность между подгоночной кривой и экспериментальными данными: $scale = \max(|r(x) - y|)$, график которого приведён на **Рис. 21**.

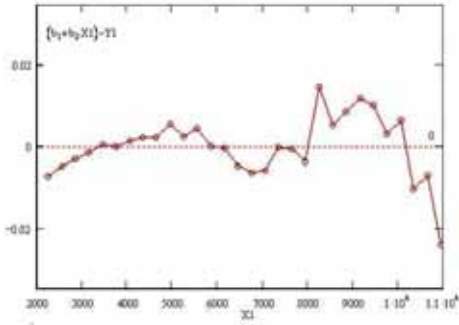


Рис. 21. Дрейф остатков.

Внешний вид графика свидетельствует о наличии некоторого системного сдвига, что подтверждается и статическим анализом – данные по дрейфу остатков с трудом описываются нормальным распределением. Поэтому имеет смысл поискать более сложную модель для описания диффузии радона в полиэтилене.